©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ein neues Derivat des Sulfhydantoïns, die Carbamidsulfonessigsäure.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium von Prof. Maly in Graz.)

Bei einem Versuche Sulfhydantoïn durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure zu oxydiren, wurden Krystalle erhalten, die sich als das Kalisalz einer organischen Säure erwiesen. Die Eigenschaften dieses Salzes, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, und sich leicht rein erhalten lässt, luden zu einer weiteren Untersuchung ein.

Doch hängt die Darstellung desselben von so vielen Zufälligkeiten ab, dass es mir erst nach zahlreichen, mit grossem Substanzverluste verbundenen Versuchen gelungen ist, die Bedingungen seiner Bildung genau festzustellen.

Bringt man nämlich zu mit Salzsäure überschichtetem Sulfhydantoïn etwas chlorsaures Kali und erwärmt über der Flamme, so tritt in der Regel eine äusserst stürmische Reaction ein, und das Sulfhydantoïn wird vollständig oxydirt, ohne dass die Bildung des Salzes erfolgt. Man erhält dagegen dasselbe sehr leicht und in beträchtlicher Menge, wenn man genau in folgender Weise verfährt.

Man überschichtet je 5 Grm. reinen Sulfhydantoïns, das man in Krystallen verwenden muss, am besten in einem hohen, geräumigen Becherglase mit 50 CC. Salzsäure von 1·08 Dichte, trägt etwa den fünften Theil von 4·2 Grm. feingepulverten chlorsauren Kalis ein und erwärmt ganz schwach über dem Drahtnetze; sobald man eine Einwirkung bemerkt, nimmt man das Gefäss von der Flamme und lässt unter fortwährendem Umschütteln die von bedeutender Wärmeentwicklung begleitete Reaction verlaufen, indem man Sorge trägt, einen zu heftigen Verlauf durch

sofortiges Abkühlen unter einem Wasserstrahle hintanzuhalten. Nach wenigen Minuten ist die Einwirkung vollendet; man trägt eine zweite Partie der abgewogenen Menge des chlorsauren Kalis ein, schüttelt fleissig um und leitet, falls sich die Flüssigkeit schon zu weit abgekühlt hat, die Reaction durch ganz kurzes Erwärmen wieder ein. Ballt sich das Sulfhydantoïn zu grösseren Stücken zusammen, so zerdrückt man sie mit einem Glasstabe, damit es nicht unangegriffen zurückbleibt.

Hat die Einwirkung aufgehört, so trägt man den Rest des chlorsauren Kalis in etwa drei Portionen ein, indem man wieder abwechselnd erwärmt oder kühlt.

Wurde genau nach dieser Vorschrift verfahren, so hat sich am Ende Alles ohne merkbare Chlorentwicklung gelöst und die farblose, oder höchstens schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit trübt sich alsbald durch ein abgeschiedenes Krystallmehl, das sich besonders an den vom Glasstabe berührten Stellen des Becherglases ansetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte saugt man den Krystallbrei mittelst der Wasserluftpumpe auf einem Glaswollefilter trocken, spült mit etwas Alkohol nach, um die anhängende Salzsäure zu entfernen, und krystallisirt das zurückbleibende, schneeweisse Krystallmehl nach dem vollkommenen Austrocknen in mässiger Wärme aus wenig heissem Wasser um. Bei langsamem Erkalten schiessen nun mehrere Millimeter grosse, zu Drusen vereinigte, wasserhelle Tafeln an, die nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren vollkommen rein sind.

Die Krystalle sind vollkommen luftbeständig, verloren bei 100° C. nichts an Gewicht und erwiesen sich als das Kalisalz einer stickstoff- und schwefelhaltigen Säure. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I) 0·432 Grm. gaben beim Abdampfen mit H_2SO_4 0·170 Grm. K_2SO_4.

II) 0·369 Grm. gaben 0·1416 Grm. K_2SO_4.

III) 0·3345 Grm. gaben mit chromsaurem Blei im Schiffchen unter einer Decke von $K_2Cr_2O_7$ verbrannt 0·1985 Grm. CO_2 und 0·080 Grm. H_2O.

IV) 1·2605 Grm. gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0·489 Grm. K_2SO_4.

V) 0·4345 Grm. lieferten mit Natronkalk geglüht 0·0534 Grm. N.

VI) 0·470 Grm. gaben mit Salpeter und Soda geschmolzen 0·5102 Grm. $BaSO_4$.

VII) 0·4985 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Kali Blei im Bajonnetrohr 0·2928 Grm. CO_2 und 0·1115 Grm. H_2O.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

VIII) 0·441 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Salpeter und Soda 0·4862 Grm. $BaSO_4$.

IX) 0·4627 Grm. gaben nach Will-Varrentrapp 0·05764 Grm. N.

X) 0·367 Grm. gaben im Schiffchen wie oben verbrannt 0·18275 CO_2 und 0·0745 Grm. H_2O.

XI) 0·3616 Grm. gaben im Bajonnetrohr verbrannt 0·209 Grm. CO_2 und und 0·0792 Grm. H_2O.

Diese Werthe entsprechen in Percenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	Mittel
C.	—	—	16·18	—	—	—	16·02	—	—	16·23	16·24	16·17
H.	—	—	2·66	—	—	—	2·48	—	—	2·70	2·43	2·57
K.	17·77	17·20	—	17·41	—	—	—	—	—	—	—	17·46
N.	—	—	—	—	12·29	—	—	—	12·46	—	—	12·38
S.	—	—	—	—	—	14·93	—	15·14	—	—	—	15·03

Diese Zahlen führen zur Formel:

$$C_3H_5KN_2SO_5,$$

welche verlangt:

		Berechnet:	Gefundenes Mittel:
C_3	36	16·36	16·17
H_5	5	2·27	2·57
K	39	17·73	17·46
N_2	28	12·73	12·38
S	32	14·55	15·03
O_5	80	36·36	36·39
	220	100·00	100·00

Der freien Säure, die ich zwar nicht zu isoliren vermochte, würde also die Formel

$$C_3H_6N_2SO_5$$

entsprechen, und es ergibt sich mithin für die Entstehung dieses Körpers aus dem Sulfhydantoïn folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Sulfhydantoïn}}{C_3H_4N_2SO} + H_2O + 3O = \underset{\text{Neue Säure}}{C_3H_6N_2SO_5}$$

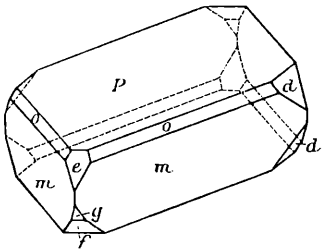
Hält man die oben gegebenen Bedingungen genau ein, so ist die Ausbeute an Kalisalz eine befriedigende; ich erhielt im Durchschnitte 70 Percent vom Gewichte des angewandten Sulfhydantoïns.

Verfährt man aber nicht genau nach der gegebenen Vorschrift, so bleibt die Flüssigkeit nach dem Erkalten entweder vollständig klar, oder es setzt sich, besonders wenn man mit stärkerer Säure arbeitet, ein Krystallmehl ab, das aber nur aus Chlorkalium besteht, was sich auch leicht durch die mikroskopische Untersuchung ergibt, da das richtige Product an seinen linsenförmigen Kryställchen leicht zu erkennen ist. In einzelnen Fällen bei zu geringem Zusatze von chlorsaurem Kali hatten sich auch Krystalle von salzsaurem Sulfhydantoïn ausgeschieden, die unter dem Mikroskop sehr regelmässige Rhomben zeigen. Man hat so in der mikroskopischen Untersuchung des Niederschlags ein bequemes Mittel, den richtigen Verlauf des Processes zu erkennen.

Herr Prof. J. Rumpf hatte die besondere Freundlichkeit die Krystallbestimmung vorzunehmen, und theilte darüber Folgendes mit:

„Die Krystalle des carbamidsulfonessigsauren Kaliums gehören dem monoklinen Systeme an.

Fig. 1.



Es sind kleine, wasserhelle Krystalle mit dünn- oder dicktafelförmigem Habitus und durch eine Flächenvertheilung charakterisirt, wie sie beifolgende Fig. 1 darstellt. Hierin fällt die längere Diagonale der meist dominirend entwickelten und nur wenig schiefen Endfläche *P* in die Symmetrieebene. Das Parameterverhältniss und der Axenwinkel wurden aus den mit *) versehenen Winkelmessungen berechnet:

$$a : b : c = 1{\cdot}340 : 1 : 1{\cdot}534$$

$$\measuredangle \beta = 87° 54'$$

Zu verschiedenen Zeiten wurden aus den Lösungen nach Habitus und Flächenreichthum verschiedene Krystalle erhalten. Die beobachteten, und durch Messungen fixirten Formen, welche an den am reichsten combinirten Krystallen auch zusammen auftreten, sind folgende:

Die Endfläche *P*, (001) 0 *P*; das Prisma *m*, (110) ∞P; die negative Hemipyramide *o*, (111) $-P$; das Klinodoma *d*,

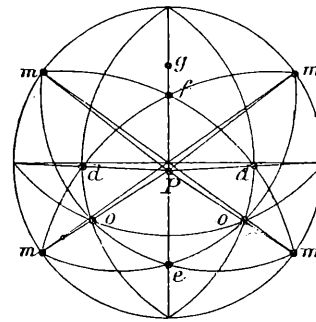
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(011) $P\infty$; ferners untergeordnet entwickelt die positiven und negativen Hemidomen *e*, (201)—$2P\infty$; *f*, ($\bar{1}01$) + $P\infty$; *g*, ($\bar{2}01$) + $2P\infty$.

Einzelne Flächen, wie *o*, *d*, auch wohl *e*, *f* und *g* sind oftmals rein spiegelnde Ebenen, dagegen zeigen *P* und *m* gewöhnlich Wachsthumsstörungen, zumal unregelmässig verlaufende Furchen und wulstartige Runzeln, und in nicht seltenen Fällen auch treppenförmige Vertiefungen. Auf den Endflächen bringen letztere öfters förmliche Auskeilungen dieses Flächenpaares zumal nach einem Ende der Klinodiagonale hin zu Stande.

Schon bei den Winkelmessungen dieses luftbeständigen Salzes ohne deutliche Spaltbarkeit, war der reiche Zonenverband der wesentlichen Formen zu constatiren, wie er aus der steregraphischen Projection (Fig. 2) zu ersehen ist und mit hinreichender Übereinstimmung durch die Rechnungsergebnisse bestätigt wird.

Fig. 2.



Folgende Normalenwinkel wurden

	gemessen	gerechnet
$P : m = 001 : 110 =$	88° 24′	88° 25′
$P : o = 001\ 111 =$	61° 23′	61° 25′
$P : d = 001 : 011 =$	56° 50′	56° 53′
$P : e = 001 : 201 =$	*64° 45′	—
$P : f = 001 : \bar{1}01 =$	*50° 11′	—
$P : g = 001 : \bar{2}01 =$	68° 8′	68° 10′
$d : d = 011 : 0\bar{1}1 =$	113° 40′	113° 46′
$m : m = 110 : \bar{1}10 =$	*73° 30′	—
$m : o = 110 : 111 =$	26° 57′	27°

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch (001) betrachtet, erscheint ein Axenbild, und zwar im spitzen Winkel β nahe am Krystallrande."

Das Salz, das ich aus später zu erörternden Gründen als carbamidsulfonessigsaures Kalium bezeichne, löst sich

in kaltem Wasser nur wenig auf, ist dagegen in heissem Wasser sehr leicht löslich. Die Löslichkeitsbestimmung ergab:

45·761 Grm. der bei 22° C. gesättigten Lösung hinterliessen 0·767 Grm. Substanz; 10·315 Grm. der bei 100° C. gesättigten Lösung gaben 1·947 Grm. Substanz.

Es lösen mithin:

100 Theile Wasser von 22° C. 1·7 Th. Salz
100 „ „ „ 100° C. 23·27

oder 1 Theil Salz braucht

58·6 Th. Wasser von 22° C. und
4·3 „ 100° C.

zu seiner Lösuug.

In Alkohol ist das Salz unlöslich, wesshalb auch die kalte wässerige Lösung durch Zusatz desselben nach einiger Zeit krystallinisch gefällt wird.

Beim Erhitzen auf 160—170° schmilzt es unter Bräunung zu einer nun in Wasser leicht löslichen Masse, die bei weiterem Erhitzen mit der blauen Flamme des Schwefels vollständig zu einem Gemenge von kohlen- und schwefelsaurem Kalium verbrennt.

Andere Salze aus dem Kaliumsalze darzustellen, ist mir nicht gelungen, da weder die kalte, noch die heisse Lösung desselben mit irgend welchem Metallsalze Niederschläge erzeugt. Durch starke Säuren scheint das Salz nicht zersetzt zu werden; ein Versuch, aus der stark mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Salzes die freie Säure durch Äther auszuschütteln misslang, da der Äther nichts aufnahm, so dass ich bei der Unmöglichkeit andere Salze darzustellen, überhaupt auf die Isolirung der freien Säure Verzicht leisten musste.

Wie schon früher erwähnt, unterscheidet sich die neue Säure nur durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser und drei Atomen Sauerstoff von dem Sulfhydantoïn; diese Thatsache, zusammengehalten mit den Eigenschaften und der grossen Beständigkeit des Kalisalzes, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass der Körper als eine aus Harnstoff und Sulfonessigsäure gepaarte Verbindung anzusprechen sei. Es wurde desshalb die

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Einwirkung von salpetriger Säure unter der Voraussetzung versucht, dass dadurch unter Zerstörung des Harnstoffrestes Sulfonessigsäure abgespalten würde.

Je 5 Grm. des reinen umkrystallisirten Salzes wurden in wenig kochendem Wasser gelöst und in die heisse Flüssigkeit salpetrige Säure eingeleitet, wobei starkes Aufschäumen eintrat und Ströme von Kohlensäure entwichen. Sobald die Gasentwicklung aufgehört und sich die Flüssigkeit schwach bläulich gefärbt hatte, wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingedampft und dann zur Entfernung der letzten Säureantheile über Kalk gestellt. Nach Kurzem war die ganze Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrt, die durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und aus wenig Wasser umkrystallisirt wurde.

Aus 15 Grm. des ursprünglichen Kalisalzes wurden auf diese Weise reichlich 8 Grm. der neuen Verbindung erhalten; dieselbe war stickstofffrei, enthielt aber Schwefel und Kalium. Sie krystallisirte anfangs in dünnen und schmalen Prismen, nach öfterem Umkrystallisiren in dicken, sechsseitigen Tafeln, die sich schon in kaltem Wasser sehr leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auflösen. Bei 100° verliert die exsiccatortrockene Substanz nur wenige Milligramme an Gewicht. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I) 0·368 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0·175 K_2SO_4.
II) 0·215 Grm. gaben 0·103 K_2SO_4.
III) 0·365 Grm. lieferten im Bajonnetrohr mit chromsaurem Kali und Blei verbrannt 0·181 CO_2 und 0·067 H_2O.
IV) 0·327 Grm. gaben mit Salpeter und Soda geschmolzen 0·426 $BaSO_4$.

Diese Werthe stimmen mit der Formel des sauren sulfonessigsauren Kaliums $C_2H_3KSO_5$ oder

$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_3K \\ | \\ COOH \end{array}$$

überein, welche erfordert:

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_2	24	13·48	—	—	13·52	—
H_3	3	1·69	—	—	2·04	—
K....	39	21·91	21·34	21·51	—	—
S	32	17·98	—	—	—	17·91
O_5	80	44·94	—	—	—	—
	178	100·00				

Da sich in der Literatur nur Angaben über neutrale, aber nicht über saure sulfonessigsaure Salze vorfinden, wurde zur vollständigen Sicherstellung nach Angabe Melsens[1] durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäureanhydrid etc. das Barytsalz der Sulfonessigsäure dargestellt, dieses durch Schwefelsäure zerlegt, das saure Filtrat zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit etwas kohlensaurem Blei behandelt, endlich aus der Lösung die geringe Menge gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die so erhaltene Lösung der freien Säure wurde, nachdem sie durch längeres Stehen in einer flachen Schale vom Schwefelwasserstoff befreit war, in zwei Theile getheilt, der eine Theil mit Kalilauge genau neutralisirt, die andere Hälfte der Lösung zugegeben und am Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb dabei ein röthlicher Syrup, der nach mehrtägigem Verweilen unter der Luftpumpe fast vollständig erstarrte. Die Krystallmasse wurde mit wenig Wasser gewaschen, abgepresst und wiederholt umkrystallisirt. Es wurden so dünne Prismen von ganz gleichem Aussehen wie die aus dem carbamidsulfonessigsauren Kalium dargestellten, erhalten.

Eine Kaliumbestimmung ergab:

0·367 Grm. bei 110° getrockneter Substanz hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·177 K_2SO_4.

Saures sulfonessigsaures Kalium verlangt:

Berechnet für $C_2H_3KSO_5$	Gefunden
21·91% K	21·65% K.

[1]) Annal. Chem. Pharm. 52, p. 275.

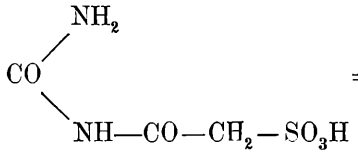
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Da beide Salze im Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen vollkommen übereinstimmten, so ist bewiesen, dass das aus dem ursprünglichen Kalisalze durch salpetrige Säure erhaltene Salz wirklich saures sulfonessigsaures Kalium ist.

Das carbamidsulfonessigsaure Kalium wird also durch die salpetrige Säure in der Weise zerlegt, dass unter Abspaltung von einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Stickstoff saures sulfonessigsaures Kalium gebildet wird:

$$\underset{\text{Ursprüngliches Kalisalz}}{C_3H_5KN_2SO_5} + N_2O_3 = \underset{\text{saures sulfonessigs. Kali}}{C_2H_3KSO_5} + CO_2 + 2N_2 + H_2O$$

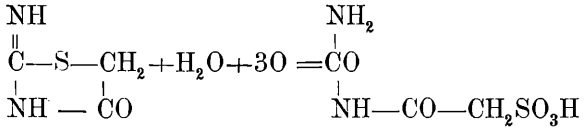
Dadurch erscheint nun die im Kalisalz angenommene Säure in der That als ein Derivat der Sulfonessigsäure und ihre Constitution wäre etwa durch folgende Formel auszudrücken:



$= C_3H_6N_2SO_5$

so dass sie passend als Carbamidsulfonessigsäure zu bezeichnen ist.

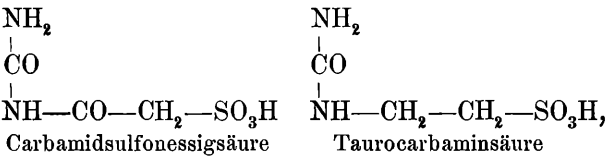
Die Bildung derselben, resp. ihres Kalisalzes aus Sulfhydantoïn durch Einwirkung der oxydirenden Mischung lässt sich mit Zugrundelegung der neuen Sulfhydantoïnformel sehr wohl erklären:



Die Carbamidsulfonessigsäure ist zugleich ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der neuen Sulfhydantoïnformel, da sich nur auf Grundlage dieser die Spaltung der Säure mittelst Stickstofftrioxydes in Harnstoff (resp. Kohlsensäure und Stickstoff) und in Sulfonessigsäure erklären lässt, während die ältere Formel complicirte moleculare Umlagerungen voraussetzen würde,

zu deren Annahme bei dem glatten Verlaufe der Reactionen kein Grund vorliegt.

Die Constitution der Carbamidsulfonessigsäure erinnert an jene der von E. Salkowski[1] aus Taurin und Kaliumpseudocyanat dasgestellten Taurocarbaminsäure:



Carbamidsulfonessigsäure Taurocarbaminsäure

von deren Formel sie sich durch die Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ableiten lässt.

Versuche aus taurocarbaminsaurem Kalium durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder chlorsaurem Kalium und Salzsäure carbamidsulfonessigsaures Kalium zu erhalten, hatten aber, wie eigentlich vorherzusehen war, einen negativen Erfolg.

[1] Berliner Berichte VI, p. 744 und 1191.